



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 43 27 176 C 1

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 01 B 3/26**  
F 02 M 27/02  
C 10 G 11/00  
B 01 J 8/06  
B 01 J 19/14  
F 27 D 1/00  
// C 07 C 29/151,31/04

⑳ Aktenzeichen: P 43 27 176.6-41  
㉔ Anmeldetag: 13. 8. 93  
㉔3 Offenlegungstag: —  
㉔5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 26. 1. 95

DE 43 27 176 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔3 Patentinhaber:  
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

㉔2 Erfinder:  
Hohmann, Friedrich, 63225 Langen, DE; Röhl,  
Werner, 63579 Freigericht, DE; Mörtel, Hans-Günter,  
60431 Frankfurt, DE

㉔6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 15 42 160  
US 29 15 367  
EP 01 71 583 A2  
Chem-Techn., 21. Jhrg., Heft 12 (1969), S. 766-769;

㉔4 Röhrenofen für die Erzeugung kohlenmonoxidhaltiger Gasgemische

㉔7 Der Röhrenofen weist zahlreiche, in einem Feuerraum befindliche, Katalysator enthaltende Röhren auf. In den Röhren wird Synthesegas erzeugt, das vor allem Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid enthält. An den Außenseiten der Mündungsenden der Röhren besteht die Gefahr der Karbidbildung (Metal-Dusting-Korrosion). Um dem vorzubeugen, wird in den Außenbereich der Mündungsenden der Röhren ein weitgehend CO-freies, gas- oder dampfförmiges Schutzmedium zugeführt.

DE 43 27 176 C 1

Die Erfindung betrifft einen Röhrenofen zum katalytischen Spalten von Kohlenwasserstoffen zur Erzeugung von vor allem Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid enthaltendem rohem Synthesegas, wobei der Ofen zahlreiche, in einem Feuerraum befindliche, Katalysator enthaltende Röhren aufweist, deren Mündungsenden, die außerhalb des Feuerraums liegen, von einer feuerfesten Auskleidung umgeben sind.

Röhrenöfen dieser Art sind z. B. aus EP-A-0 171 583 bekannt, sie dienen etwa zum katalytischen Spalten von Erdgas, wobei man das erzeugte Synthesegas für die Methanolsynthese verwenden kann. In den Röhren herrschen üblicherweise Drücke im Bereich von 1 bis 20 bar und das rohe Synthesegas weist am Mündungsende der Röhren Temperaturen zwischen 700 und 1000°C auf. Dabei hat sich gezeigt, daß das Mündungsende der Röhren dem Korrosionsangriff durch Karbidbildung (Metal Dusting) ausgesetzt ist, was zur Zerstörung des metallischen Werkstoffs führt. Die durch die Karbidbildung entstehenden Probleme bei Röhrenöfen werden u. a. in "Chemische Technik" (1969), S. 766—769, "Hydrocarbon Processing" (1972), S. 73—75 und in "Chemical Engineering" (1986), S. 83—87 angesprochen, wobei man als Abhilfe empfiehlt, entweder für die Röhren spezielle Legierungen zu wählen oder aber durch Additive für schützende Komponenten, z. B. Schwefelverbindungen, im heißen Gasgemisch zu sorgen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf die bekannten Maßnahmen zu verzichten und dennoch die durch die Metal-Dusting-Korrosion gefährdeten Mündungsenden der Röhren und deren Umgebung wirksam zu schützen.

Erfindungsgemäß gelingt dies beim eingangs genannten Röhrenofen dadurch, daß mindestens einige der Röhren im Außenbereich ihres vom rohen Synthesegas durchströmten, außerhalb des Feuerraums liegenden Mündungsendes eine Einrichtung zum Zuführen eines weitgehend CO-freien, gas- oder dampfförmigen Schutzmediums aufweisen. Dieses Schutzmedium verhindert den Korrosionsangriff im besonders gefährdeten Bereich um die Mündungsenden der Röhren durch das CO-haltige Synthesegas. Der Temperaturbereich, in welchem die Metal-Dusting-Korrosion erfolgt, liegt, abhängig vom CO-Gehalt, etwa zwischen 500 und 850°C.

Vorzugsweise weist die Außenseite des Mündungsendes mindestens einiger Röhren eine Kammer zum Einleiten von Schutzmedium auf. Diese Kammer schließt sich an die das Mündungsende der Röhren umgebende feuerfeste Auskleidung an.

Einzelheiten der erfindungsgemäßen Ausgestaltung des Röhrenofens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 einen horizontalen Schnitt durch einen Röhrenofen in schematischer Darstellung und

Fig. 2 die vergrößerte Darstellung des Mündungsendes einer Röhre im Längsschnitt.

In einem feuerfesten Gehäuse (1) befindet sich ein Feuerraum (2), in welchem zahlreiche, senkrecht angeordnete Röhren (3) von außen beheizt werden. Zur Beheizung dienen mehrere Brenner (4), die z. B. mit Erdgas gespeist werden. In die Röhren (3) tritt durch Speiseleitungen (5) ein Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf enthaltendes Gemisch ein, das in den Röhren an dem dort angeordneten Katalysator (z. B. Nickelkatalysator) zu einem vor allem Wasserstoff, Kohlenmonoxid und

Kohlendioxid enthaltenden rohen Synthesegas umgesetzt wird. Mit Temperaturen von 700 bis 1000°C und vorzugsweise mindestens 800°C strömt das Synthesegas in den Röhren nach unten und tritt durch das Mündungsende (3a) in eine Sammelleitung (6) ein.

Es hat sich gezeigt, daß vor allem die Außenseiten der Mündungsenden (3a) und deren Umgebung dem Angriff durch Metal-Dusting-Korrosion ausgesetzt sind, wobei das Metall durch die Bildung von Karbiden zerstört wird. Diese Karbidbildung, die durch den Zerfall von Kohlenmonoxid gemäß der Reaktion  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  hervorgerufen wird, ist besonders intensiv im Temperaturbereich von 500 bis 850°C. Temperaturen in diesem Bereich treten üblicherweise an der Außenseite der Mündungsenden (3a) und deren Umgebung auf.

Die Sammelleitung (6) ist an der Innenwand mit einer feuerfesten Auskleidung (6a) versehen, welche auch die Mündungsenden (3a) der Röhren (3) umgibt. Die feuerfeste Auskleidung weist eine gewisse Porosität auf, so daß man damit rechnen muß, daß Synthesegas hindurchdiffundiert und mit relativ niedrigen Temperaturen an die Außenseite der Mündungsenden (3a) gelangt, was zur erwähnten Korrosion führt.

Zum Schutz der Mündungsenden (3a) und ihrer nächsten Umgebung gegen die Korrosion durch Karbidbildung weist jedes Mündungsende eine Zuleitung (7) auf, die ein gas- oder dampfförmiges Schutzmedium aus einer Hauptleitung (8) heranführt. Bei dem Schutzmedium kann es sich z. B. um Wasserstoff, Wasserdampf, Stickstoff oder  $\text{CO}_2$  handeln.

In Fig. 2 ist zu sehen, wie das Schutzmedium durch die Leitung (7) zunächst in eine Kammer (9) geleitet wird, die sich innerhalb einer glockenförmigen Erweiterung (10) der Sammelleitung (6) befindet. Die Erweiterung (10) ist am oberen Ende (10a) mit dem Rohr (3) verschweißt. Das Schutzmedium verhindert die Metal-Dusting-Korrosion sowohl an der Außenseite des Mündungsendes (3a) als auch an der Innenseite der Erweiterung (10).

Die feuerfeste Auskleidung (6a) der Sammelleitung (6) umgibt das Mündungsende (3a) des Rohrs (3). Die Auskleidung (6a), die z. B. aus Stampfmasse gebildet wird, ist etwas porös, so daß das Schutzmedium aus der Kammer (9) hindurchdiffundieren kann und schließlich mit dem Synthesegas durch die Sammelleitung (6) abgeführt wird.

Wie aus Fig. 1 und 2 zu sehen ist, wird die von der Hauptleitung (8) kommende, Schutzmedium führende Leitung (7) für eine gewisse Strecke unmittelbar an der Außenseite der jeweiligen Röhre (3) entlang nach unten geführt. Hierbei sorgt das heiße Gas im Inneren der Röhre (3) durch indirekten Wärmeaustausch für eine Aufheizung des Schutzmediums in der Leitung (7), so daß es mit erhöhter Temperatur in die Kammer (9) eintritt. Durch diese Aufheizung des Schutzmediums werden Wärmespannungen im Bereich des Mündungsendes (3a) vermieden.

#### Patentansprüche

1. Röhrenofen zum katalytischen Spalten von Kohlenwasserstoffen zur Erzeugung von vor allem Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid enthaltendem rohem Synthesegas, wobei der Ofen zahlreiche, in einem Feuerraum befindliche, Katalysator enthaltende Röhren aufweist, deren Mündungsenden, die außerhalb des Feuerraums liegen, von einer feuerfesten Auskleidung umgeben sind,

dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einige der Röhren im Außenbereich ihres vom rohen Synthesegas durchströmten, außerhalb des Feuer- raums liegenden Mündungsendes eine Einrichtung zum Zuführen eines weitgehend CO-freien, gas- 5 oder dampfförmigen Schutzmediums aufweisen.

2. Röhrenofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenseite des Mündungsendes mindestens einiger Röhren eine Kammer zum Ein- 10 leiten von Schutzmedium aufweist.

3. Röhrenofen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schutzmedium durch eine Leitung herangeführt wird, die über eine gewisse Strecke unmittelbar entlang der Außenseite des zu- 15 gehörigen, Synthesegas führenden Rohres verläuft.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

